

食品の遊離アミノ酸の研究 (第1報)

ヒガイの脂肪, 遊離アミノ酸の季節的変動

布浦 弘* 安福 英子* 野口はるみ*

Studies on the Free amino-acid in Foods. (Part I)

Seasonal variations in the Fat and Free amino-acid Content of Higai flesh.

Hiroshi Nunoura Hidako Yasufuku Harumi Noguchi

I. 緒 言

ヒガイ¹⁾は学名 *Sarcocheilichthys Variegatus* でコイ科の淡水魚である。漢字では鯉と書く。その由来は明治天皇が大変ヒガイを好まれたために、魚へんに皇という字が使われるようになったといわれている。原産地は琵琶湖付近であったが現在では我国中部以南の河川、湖沼の水の澄んだ砂底、砂利床に多くすんでいる。体は銀白色で脊ビレに黒い斑紋があり、全長25cm位になる。ヒガイは性別、すむ場所、時季によりかなり色に変化する。幼魚はうすいあめ色をしていて体の中央に1本の黒い線が走っている。成魚になると雄は淡い紅色となり生殖期になると顔の両側は著るしく美しい紅色に変わり黒い線は、しだいに不明瞭となり全体に黒ずんでくる。雌にはこのような変化はなく、あめ色の明るい色をしている。3月～4月がシュンで骨はかたいが味がよく、とくに小さいものが好まれる。塩焼、照り焼、から揚げ、かラン酢みそ和え、南蛮漬等にして用いられる。秋には比較的少ないが春のシュンの頃には京都や滋賀の料亭で高級な魚として使われている。

淡水魚の研究はコイについては比較的多く研究されているが、ヒガイの成分に関する研究は、一般成分が報告されているのみで他はあまりみられない。そこで著者らは琵琶湖のヒガイの旨味に関係すると思われる遊離アミノ酸、ならびに粗脂肪について季節的に定量し

たので報告する。

II. 実験の部

II-I. 試料および試料の調整

滋賀県南郷水産センターで琵琶湖の水と配合飼料で昭和45年5月～昭和46年4月まで育てられていたヒガイ(体長12～15cm, 体重20～40g)の2年魚を毎月1回、20日前後に捕獲し、酸素を補給して持ち帰り使用した。

すなわち活魚の頭部、骨、ウロコ、ヒレ、皮を除き(脂肪定量には皮つきのまま使用)残った可食部50%をさらに背と腹の部位にわけ試料とした。

ただちに使用しない時は急速凍結させて貯蔵し、実験のたびに解凍して用いた。

なお、11月、12月、1月は1年魚しか入手出来なかったもので、また9月は雄の成魚が入手出来なかったもので今回の報告から省いた。

定量は2検体を用いて行ない平均して実験値とした。

II-II. 粗脂肪³⁾の定量

A. 実験方法

1. 背と腹にわけたヒガイ魚肉3～5gを正確に秤取する。

2. 約10倍量の無水硫酸ナトリウムとともに乳鉢でよくすりつぶし円筒濾紙に入れ、乳鉢付着物はエーテルを含ませた脱脂綿でふきとりソークスレー脂肪抽出器にて17時間(65℃)エーテルで抽出した。

B. 実験結果

* 本学食品化学研究室

Table I. ヒガイ月別粗脂肪含量 (%)

月	オ ス		メ ス	
	背	腹	背	腹
2	3.90	5.45	4.20	2.15
3	3.86	5.42	4.19	2.17
4	2.81	3.42	2.52	4.10
5	1.47	1.58	0.91	0.82
6	0.58	0.80	1.09	1.10
7	(*)	0.19	0.75	0.23
8	3.55	5.49	2.76	4.17
9	—	—	2.12	3.63
10	5.13	8.78	4.78	6.36

(*) 微量につき測定不能

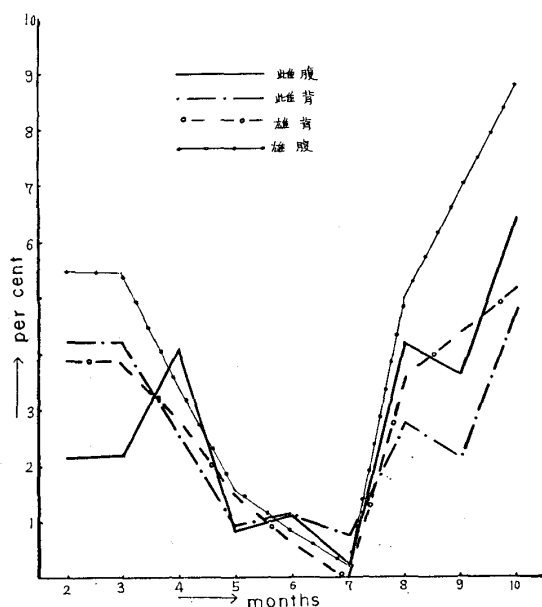


Fig. 1 ヒガイ雌雄月別脂肪含量の変動

結果は Table 1, Fig. 1 の通りである。ヒガイの脂肪含量は0.19%~8.78%と季節的変動は大きい。5月~7月は産卵期から産卵後にあたるため、脂肪量は次第に減少しており雌雄とも7月が季節的に最低値を示している。(雌の6月の脂肪量が少し高いが、これは個体差によるものと思われる) そのやせた魚は夏から秋に向うとともに体力を増し、脂肪量も急激に上昇し10月の候には最高となり、その後冬から春に向っては減少する傾向がみられる。

雌雄の脂肪含量の差をみると6月と7月を除き全体的に雄の方が脂肪含量が高く、また季節的変動も激しい傾向を示している。また雌雄の背と腹を比べてみると、雄はすべて腹の脂肪含量が高いのに対して、雌は4月を除き産卵前は比較的腹の脂肪含量が低くなって

いる。しかしその後は雌雄とも腹の脂肪含量が高くなり、とくに8月以後はその差が顕著である。

これらの現象は雌雄の差により脂肪の蓄積、消耗など代謝の違いが考えられるが、一般に腹の脂肪が増加するところがシュンであるといわれているが、ヒガイの秋に美味になるのは脂肪含量からみても考えられる。しかし秋に比して春はそれほど顕著な差はみられないが雌の腹部位の脂肪含量が4月にやや高くなる現象からみて、ヒガイの旨味は脂肪含量に関係するものと考えられる。

II-III. 遊離アミノ酸の定量

A. 実験方法

1. 背と腹の部位にわけた魚肉約 3g, 凍結の状態にて細切し、正確に秤取する。

2. 1% ピクリン酸 30ml とともに冷却しながら Homogeneous し、濾過後沈でん物を除き除たんばくする。

3. 濾液は 2×15cm カラムを用い、Dowex. 1×8 Cl 型樹脂にてピクリン酸を除き管壁と樹脂床を 4ml の 0.02N-HCl で5回洗滌する。

4. 溶出液を減圧濃縮し、pH 2.2 クエン酸緩衝液にて 5ml に定容し、試料とする。

5. 調整試料 0.5ml を KLA-3B 型日立アミノ酸分析計にて定量した。

分析条件

中性、酸性アミノ酸

カラム 0.9×50cm

展開温度 55°C

塩基性アミノ酸

カラム 0.9×15cm

展開温度 31~55°C

樹脂 Aminex A-4

B. 実験結果

分析結果17種のアミノ酸を定量した。定量値は Table 2 に示すとおりである。各アミノ酸含量を雌雄、月別に図示すれば Fig. 2~18 に示すとおりである。

ヒガイの遊離アミノ酸のうち比較的多量に含まれているのは His., Gly. でつぎに Ala., Lys., Thr., Ser., Glu., Arg. の順に多く含んでいる。一般に赤身魚肉には His. が多く白身魚肉には Gly. が多いといわれているが、コイやフナ等の淡水魚には比較的 His. が多いといわれており、コイ科に属するヒガイも His., Gly. の含有量が多い傾向を示している。

つぎにヒガイの遊離アミノ酸含量を同じコイ科のコイ⁴⁾、フナと比較すると Table 3 のとおりである。コ

Table 2. ヒガイ雌雄月別遊離アミノ酸含量 $\mu\text{mol}/100\text{g}$

	2 月				3 月				4 月			
	オ	ス	メ	ス	オ	ス	メ	ス	オ	ス	メ	ス
	背	腹	背	腹	背	腹	背	腹	背	腹	背	腹
Lys.	264.07	265.77	211.73	359.57	161.74	151.31	197.49	199.71	73.08	92.74	250.77	235.49
His.	552.20	589.87	499.98	528.06	514.77	447.69	428.36	410.02	730.54	570.93	326.49	306.11
Arg.	55.68	63.03	60.70	58.12	54.39	45.96	46.33	42.08	16.70	24.19	48.24	49.94
Asp.	7.83	*	14.78	23.33	*	*	*	*	7.86	14.42	12.84	9.46
Thr.	80.67	80.97	106.98	113.91	114.41	91.16	94.46	94.62	90.88	74.67	90.25	94.47
Ser.	70.37	66.38	88.23	105.60	109.98	94.49	91.04	98.97	69.97	73.83	82.65	79.99
Glu.	38.02	39.90	52.58	54.75	50.51	39.52	53.31	54.89	27.82	27.36	59.88	58.01
Pro.	15.06	11.82	25.36	26.86	40.12	23.97	29.13	23.29	18.26	16.39	40.69	45.21
Gly.	970.45	986.45	901.48	821.15	853.31	682.73	707.53	933.15	621.89	550.16	642.35	669.36
Ala.	247.56	203.30	213.46	263.33	377.08	267.87	265.27	227.75	297.07	378.25	357.51	320.13
Cys.	9.82	5.48	10.63	5.5	3.71	9.02	6.16	6.45	2.71	7.02	12.48	14.75
Val.	20.23	39.20	25.80	29.62	50.65	42.48	32.14	36.62	37.38	35.37	61.14	58.14
Met.	*	*	*	*	20.64	20.66	11.2	16.03	16.69	13.90	25.02	22.56
Ileu.	14.25	14.37	21.56	23.62	42.24	36.03	30.32	40.26	26.76	26.34	50.27	47.65
Leu.	28.36	27.43	40.63	43.98	69.54	59.04	53.99	53.22	46.37	45.96	86.37	87.15
Tyr.	7.12	7.57	10.77	13.18	21.02	18.78	13.76	14.66	15.10	14.99	28.15	25.01
Phe.	9.53	11.08	13.57	15.95	30.89	26.36	17.83	19.59	21.82	21.63	33.62	33.35

	5 月				6 月				7 月			
	オ	ス	メ	ス	オ	ス	メ	ス	オ	ス	メ	ス
	背	腹	背	腹	背	腹	背	腹	背	腹	背	腹
Lys.	65.42	68.38	81.62	79.87	94.48	75.00	94.18	90.67	149.59	151.18	135.38	127.33
His.	431.84	386.39	420.74	248.05	338.21	289.53	252.54	214.55	78.53	75.98	136.91	136.66
Arg.	8.77	8.43	25.84	29.84	26.48	21.12	21.43	19.80	39.32	41.88	22.63	28.77
Asp.	7.40	12.00	11.93	14.48	5.63	*	6.48	4.51	8.75	12.17	*	11.31
Thr.	91.14	82.31	147.16	135.82	141.23	149.39	94.26	94.27	94.63	95.23	106.65	108.76
Ser.	76.63	68.67	112.04	117.03	69.14	73.73	56.74	63.58	39.88	50.40	53.32	45.20
Glu.	34.43	33.98	71.24	81.13	44.40	52.85	22.22	29.98	50.23	53.24	37.33	51.43
Pro.	50.33	49.14	68.58	18.60	40.29	24.61	13.16	20.28	34.62	28.21	19.54	17.32
Gly.	452.12	403.58	536.96	152.74	384.38	372.19	207.06	239.45	155.19	218.50	346.30	324.99
Ala.	578.53	488.51	406.03	326.97	201.41	208.98	183.08	180.69	398.04	177.82	197.38	203.03
Cys.	5.11	9.30	14.88	8.93	15.88	14.30	14.23	3.02	16.98	13.25	13.83	14.16
Val.	40.26	24.03	56.04	59.99	24.63	24.19	25.86	28.31	42.49	47.39	30.57	33.68
Met.	9.77	10.33	12.42	19.16	12.74	10.46	12.36	4.17	7.03	15.32	9.48	11.70
Ileu.	14.58	14.31	32.17	34.19	20.84	20.92	15.43	17.20	36.85	42.03	22.57	25.07
Leu.	29.35	27.68	64.65	70.57	33.78	34.58	31.72	32.81	61.45	61.77	40.23	44.50
Tyr.	8.44	9.56	14.60	17.97	10.03	11.31	9.37	7.58	8.47	14.22	9.64	11.85
Phe.	10.12	10.98	17.41	20.86	11.98	12.03	12.88	10.86	22.32	22.26	12.05	13.95

	8 月				9 月		10 月			
	オ ス		メ ス		メ ス		オ ス		メ ス	
	背	腹	背	腹	背	腹	背	腹	背	腹
Lys.	218.81	274.83	195.38	163.71	116.51	127.09	144.44	153.16	105.34	92.11
His.	658.31	591.05	595.05	528.98	683.93	687.27	903.13	924.68	951.93	835.93
Arg.	82.38	84.98	32.13	32.04	29.23	29.78	20.31	21.44	18.05	15.09
Asp.	11.86	16.33	12.37	12.29	38.57	25.38	17.93	11.18	17.77	9.41
Thr.	193.65	178.03	127.51	119.13	170.44	197.71	134.02	106.73	164.69	151.00
Ser.	128.05	109.30	99.31	92.2	178.29	143.86	152.65	150.23	143.93	139.23
Glu.	67.98	79.34	70.70	67.94	69.18	69.13	49.03	59.41	54.73	58.92
Pro.	43.18	36.08	25.31	27.82	56.65	36.22	23.37	18.89	20.62	21.28
Gly.	512.29	447.95	428.80	379.27	638.41	829.70	631.19	629.03	842.51	737.75
Ala.	355.53	280.78	326.61	288.71	164.88	165.59	225.25	250.56	208.45	132.58
Cys.	30.11	33.34	24.67	32.63	20.08	14.46	29.21	24.07	23.88	24.80
Val.	63.24	37.52	33.53	30.43	20.98	26.12	21.63	20.89	23.60	20.08
Met.	19.68	18.28	10.97	8.26	16.29	17.68	11.74	11.91	10.02	9.45
Ileu.	46.04	44.66	21.48	19.89	21.88	24.13	22.92	22.24	17.18	15.75
Leu.	74.02	71.53	38.38	34.20	31.95	32.96	38.32	38.03	32.78	30.13
Tyr.	33.09	31.00	14.25	11.62	19.11	14.32	12.83	14.29	9.28	8.69
Phe.	34.93	34.51	14.82	12.10	21.55	22.21	9.82	11.68	8.47	8.00

* 微量につき測定不能

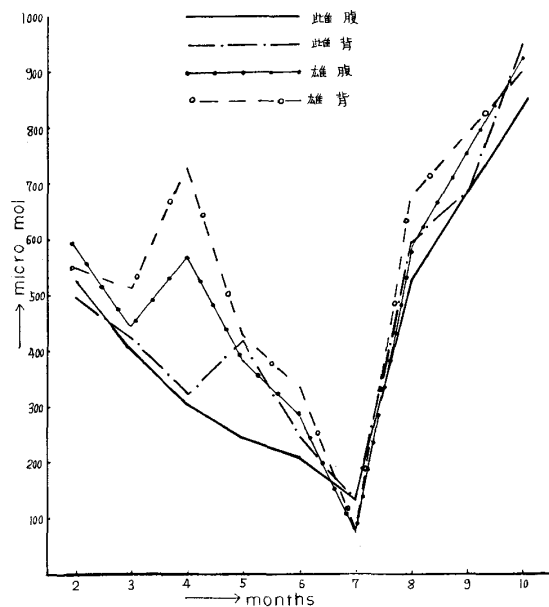


Fig. 2 Histidine

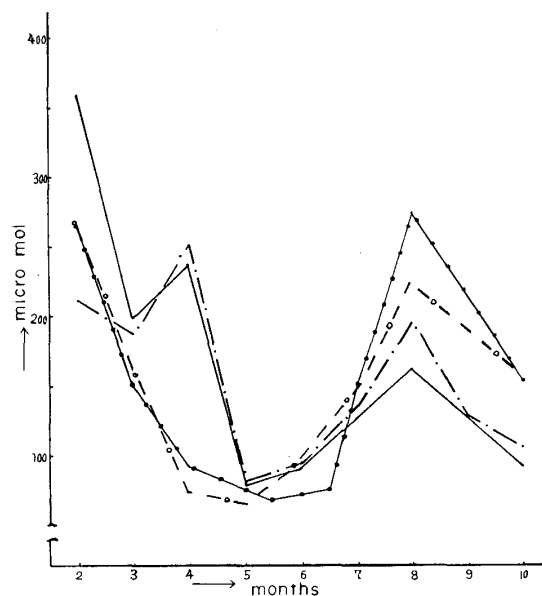


Fig. 3 Lysine

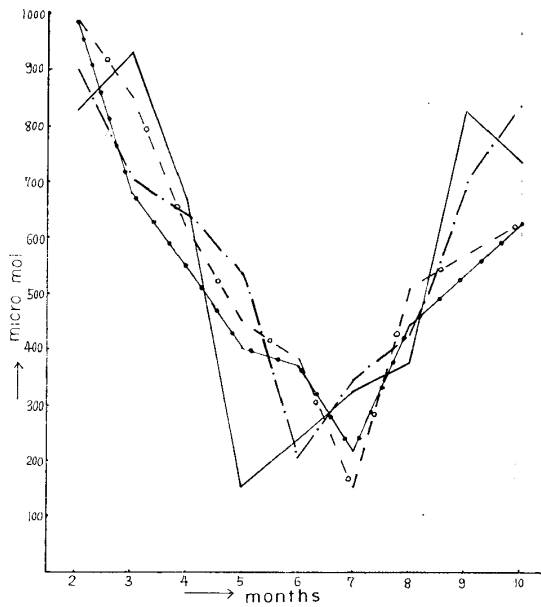


Fig. 4 Glycine

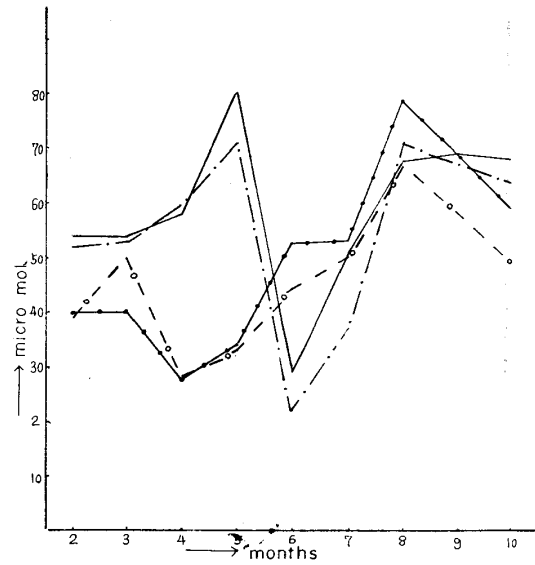


Fig. 6 Glutamic acid

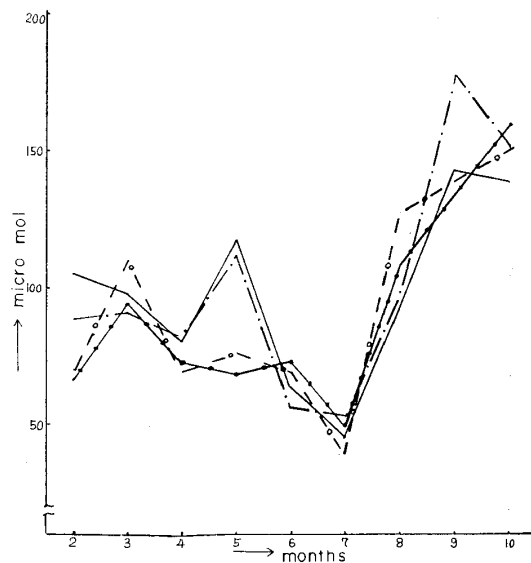


Fig. 5 Serine

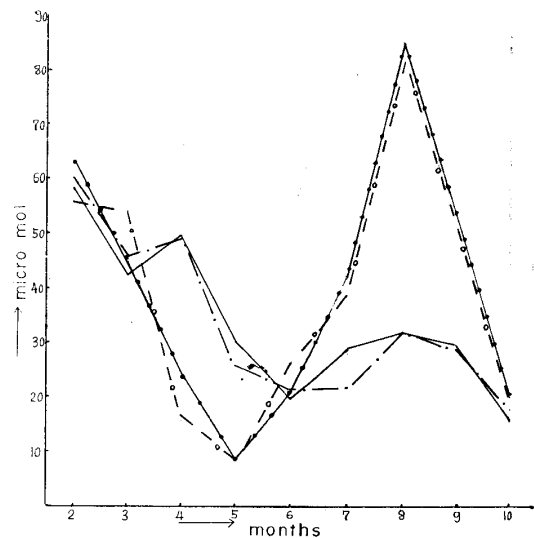


Fig. 7 Arginine

イと比較するとヒガいの遊離アミノ酸含有量はあまり大差はないが、コイの Gly. 含量が比較的多いのにに対して、ヒガイには約半分の含量しか含まれていない。また、その他のアミノ酸のうちヒガイに多く含まれているアミノ酸としては The., Ala., Leu. などがあげられるが、これらは測定方法や個体差の違いによるものとも考えられる。しかし Gly., Glu. がコイに比して少ないことはヒガイとコイの旨味の違いに関係するものと思われる。

季節的変動をみると His., Gly., Lys. が最も変動が激しく、つぎに Ser., Glu., Arg. も変動の激しいアミ

ノ酸である。これらのアミノ酸は5月、6月、7月に最低値を示し、あと急激に増加している。

つぎに雌雄の差により変動の時期が異なっているのが大きな特徴である。すなわち雄は4月頃より減少し、4月または5月に比較的低値を示すアミノ酸が多く、(Glu., Lys., Thr., Leu., Ileu., Arg., Tyr., Phe., Pro.) 増加する場合もピークを示すのは雌より1ヵ月早く3月または8月に高いピークを示している。(Phe., Tyr., Val., Leu., Ileu., The., Met., 雄の9月は測定が出来なかったので推測する)

一方、雌の場合5月より減少し6月または7月に低

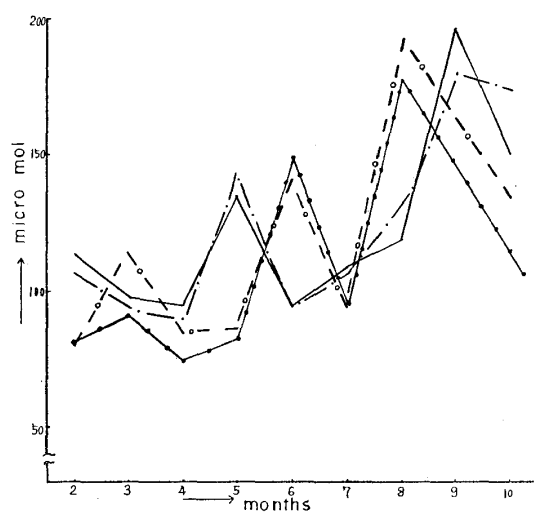


Fig. 8 Threonine

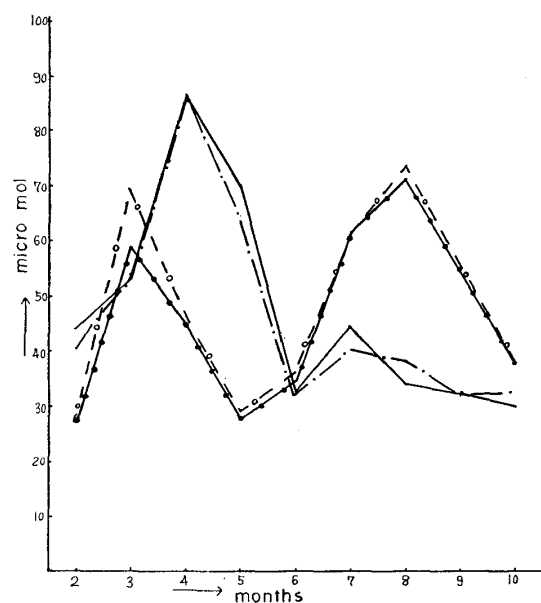


Fig. 9 Leucine

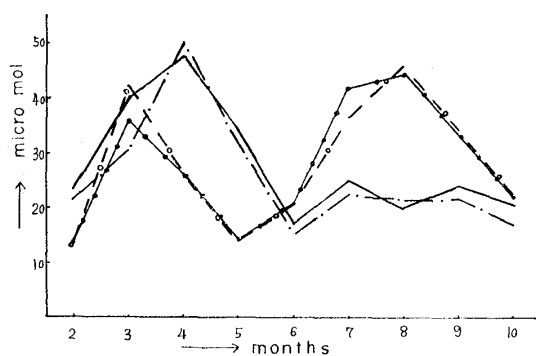


Fig. 10 Isoleucine

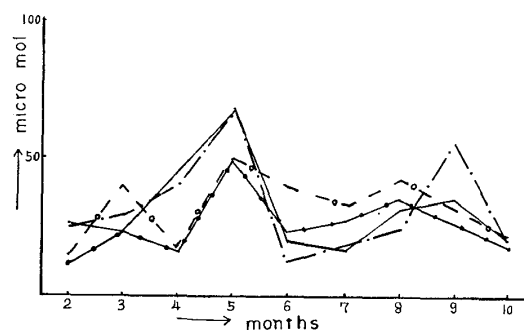


Fig. 11 Proline

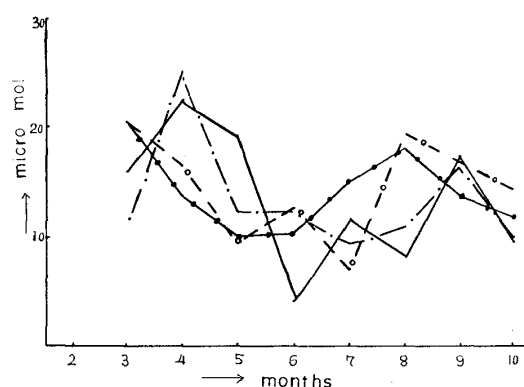


Fig. 12 Methionine

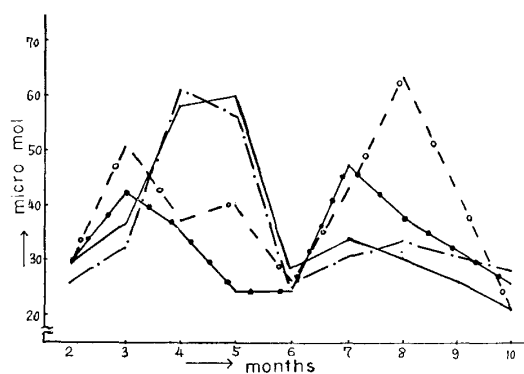


Fig. 13 Valine

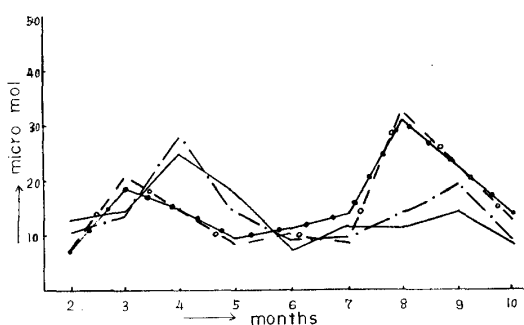


Fig. 14 Tyrosine

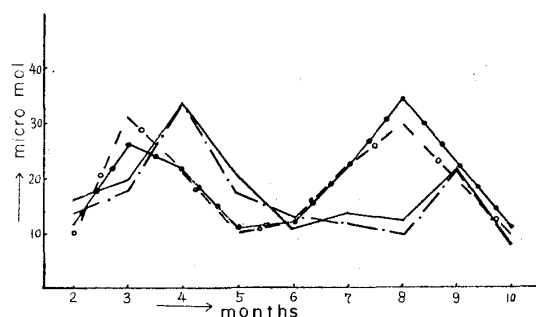


Fig. 15 Phenyl alanine

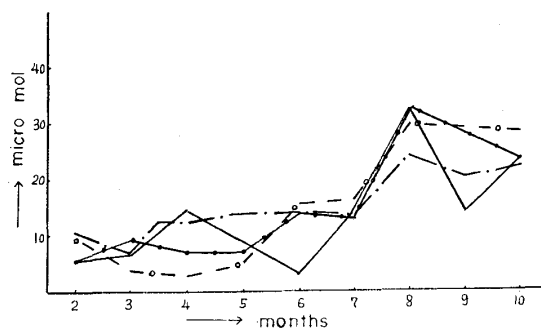


Fig. 16 Cystine

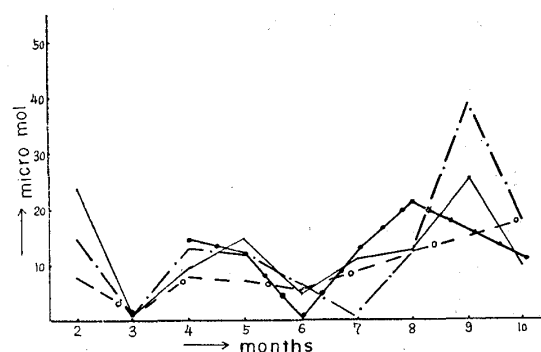


Fig. 17 Aspartic acid

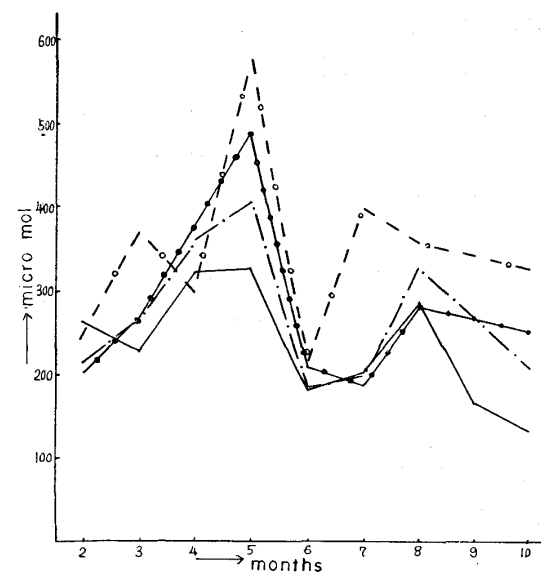


Fig. 18 Alanine

Table 3. ヒガイ, コイ, フナ筋肉中の遊離アミノ酸 (mg/100g)

ア ミ ノ 酸 名	ヒ ガ イ (雄)		ヒ ガ イ (雌)		コ イ	フ ナ
	最 低 値	最 高 値	最 低 値	最 高 値		
Lys.	9.57	40.18	11.68	52.57	18.6~ 41.0	98.5
His.	11.79	143.47	21.20	147.70	32.7~133.0	251.0
Arg.	1.47	14.80	2.63	10.57	5.8~ 9.3	18.7
Asp.	0.75	2.39	0.60	5.13	2.5~ 3.3	—
Thr.	8.89	23.07	8.87	23.55	4.9~ 6.1	10.1
Ser.	5.30	13.45	4.12	18.74	—	14.1
Gru.	4.03	11.67	2.78	11.94	7.3~ 17.6	15.5
Pro.	1.36	5.79	1.52	7.90	2.6~ 6.3	—
Gly.	11.65	74.05	11.47	70.05	125.3~198.3	62.2
Ala.	15.84	51.54	11.81	36.17	11.9~ 37.7	25.5
Cys.	0.65	7.24	0.72	7.84	—	—
Val.	2.37	7.41	2.35	6.57	4.0~ 5.0	1.1
Met.	1.05	3.08	0.62	3.73	3.3~ 11.6	1.1
Ileu.	1.88	6.04	2.02	6.59	3.4~ 4.8	3.6
Leu.	3.60	9.71	3.95	11.43	6.1~ 8.1	4.0
Tyr.	1.37	5.99	1.37	5.10	2.1~ 4.5	—
Phe.	1.57	5.71	1.32	5.55	1.8~ 2.6	—

値を示すアミノ酸が多い。(Glu., Ala., Arg., Val., Leu., Ileu., Met., Pro., Phe., Tyr., Ser., Thr.) 高いピークも雌の場合、4月、5月または9月で Val., Leu., Ileu., Met., Pro., Glu., Phe., Tyr., Thr., Ser. のアミノ酸がこの傾向を示している。しかし Gly. だけは雌雄まったく別で雌は5月、6月が最低値を示しているのに対して、雄は7月が最低値を示し、その後両者とも増加している。

ヒガイの中で一番含有量が多く変動の激しいアミノ酸 His. は7月を最低値として、その後急激に増加⁶⁾している。このことは英国ニシンについて Hughes の報告にもみられるごとく His. は産卵期から産卵後に著るしく減少する傾向があるとのべているが、このような現象は他の水産魚類一般にもみられ、ヒガイも同じ傾向を示している。

さらに背と腹の部位別遊離アミノ酸含量を季節的にみたが、雌雄とも大差が認められなかった。しかし最低値を示すのが腹部位に多く、最高値を示すのが背の部位に多い傾向は、腹部位が比較的アミノ酸含量が低いことを示しているものと考えられる。

つぎに水産物の旨味⁷⁾に関する因子は数多く明らかにされているが橋本氏はそれらをまとめてつぎのごとくのべている。旨味の中核は Glu. とヌクレオチドの相剰作用によってつくり出され、そしてその中核は Gly., Ala., Pro., ベタイン、コハク酸等のわき役の働きによって、それぞれ水産物特有の持ち味をかもし出している。そしてそれは、さらにグリコーゲンや脂肪などでまとめられ引立てられているであろうとのべている。ヒガイの旨味に関係すると思われる遊離アミノ酸含量の変動をみると、Glu., Gly., Ala. は雌雄により多少の差違はあるが比較的3月、4月、5月の春に高く6月が最低値を示し、8月、9月と次第に高くなり10月にはやや減少の傾向がみられる。これらの現象は個体差によるものかは不明であるが、旨味の中核をなすイノシン酸の(今回定量出来なかったが、ペーパクロマトグラフィーにて検出)存在が認められたので、これらのことからヒガイの春の旨味はアミノ酸相剰作用により、さらに秋には脂肪含量増加により、ヒガイ特有の旨味をかもし出しているものと考えられる。

III. 要約ならびに考察

(1)琵琶湖ヒガイの粗脂肪含量を月別に定量し、7月が最低値を示し、その後秋に向って急激に増加する傾向がある。比較的背に比して腹の部位に脂肪含量が高く、シュンになるにつれ、その差は顕著である。和田

⁸⁾氏の研究によれば、朝鮮マイワシについてのべているように水産物の脂肪は産卵後、体力を増し脂肪含量も最高となったあと、蓄積された脂質は生殖線の発達に向けられ、肥大時期がすぎると一斉に減じ最低になるとのべているが、ヒガイにおいても同様の傾向がみられ、脂肪含量の高い時期がヒガイの旨味と関係し、多くの料理に使われていることがうかがえる。

2. KLA-3B 型日立アミノ酸分析計にて17種の遊離アミノ酸を定量し、含量の高いアミノ酸としては His., Gly., Lys. であったが、これらのアミノ酸は季節的変動も激しい。

またアミノ酸含量をコイと比較すると、ほぼ等しい含量を有しているが、旨味に関係すると思われる Gly. 含量がコイの約半量であることが注目される。

その他、遊離アミノ酸含量を性別にわけて月ごとに定量した結果、多くのアミノ酸が雌雄により増減の時期に差があることがわかった。これら雌雄により季節的に消長の時期が違う現象や、特に His. の季節的変動⁹⁾など坂口氏等がコイの筋肉中の遊離 His. 蓄積のメカニズムあるいは生理的意義について不明の点が多いとのべているごとく、脂肪と同様、雌雄の産卵におよぼす生殖器の代謝機能、消耗の違いなどが何らかにおいて影響しているものと思われる。

魚肉の旨味に関係するアミノ酸 Glu., Gly., Ala. は3月、4月、5月が比較的高く6月が最低値を示しているが、産卵期から産卵後にかけてヒガイがまづくなることと一致する。

研究に際して毎月ヒガイ購入に便宜をはかって下さいました南郷水産センターの皆様方に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 桜井芳人：総合食品事典 同文書院
- 2) 滋賀県彦根水産試験場調査
- 3) 神立誠編：食品分析法
- 4) Duchateau, G. and Florkin, M.: *Comp. Rend. Soc. Biol.*, **148** 1278 (1954)
- 5) 清水亘：水産動物のエキス窒素(1963)講演要旨集録
- 6) Hughes, R.B.: *J. Sci. Food Agric.*, **10** october, (1959)
- 7) 橋本：FAO Symposium on the Significance of Fundamental Research in Utilization of Fish (1964)
- 8) 和田正太：日農化 Vol 29. No.5 339, 342 (1955)
- 9) 坂口・河合：食料科学研究所報告 第34号 28～51 (1971)